

PALIWA GAZOWE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-83
	Paliwa gazowe	0541-12.03
	Oznaczanie składu gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej	
	Oznaczanie zawartości glikolu dwuetylenowego	Grupa katalogowa 1039

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest ilościowe oznaczanie glikolu dwuetylenowego w gazie ziemnym metodą chromatografii gazowej.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę należy stosować do oznaczania zawartości glikolu dwuetylenowego występującego w postaci pary lub mgły, w osuszonym gazie ziemnym, w gazociągu wysokociśnieniowym do 6,4 MPa.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na przepuszczaniu strumienia gazu przez ciśnieniowy próbnik wypełniony żelalem krzemowym. Zaadsorbowany glikol na warstwie żelu zostaje następnie wmyty wodą. Wodny roztwór glikolu zostaje zagęszczony przez odparowanie wody, a glikol oznaczony ilościowo metodą chromatografii gazowej na podstawie wzorca zewnętrznego.

2.2. Aparatura i przyrządy

- Chromatograf gazowy wyposażony w termostat i detektor płomieniowo-jonizacyjny.
- Integrator, planimetr lub linijka z podziałką milimetrową.
- Kolumna do chromatografu o długości 0,5 m,

średnicy wewnętrznej 4 mm, szklana lub ze stali nierdzewnej.

d) Mikrostrzykawka do cieczy, pojemności 1 μ l lub 10 μ l.

e) Gazy techniczne do chromatografu: gaz nośny — azot lub argon o czystości 99,5% (bez tlenu). Gazy pomocnicze — wodór 99,5%, powietrze wolne od związków organicznych.

f) Próbnik metalowy kompletny (rysunek).

g) Gazomierz suchy o przepustowości 12 m³/h.

h) Reduktor gazowy typu RBT-10.

i) Pompka wodna.

j) Suszarka laboratoryjna.

k) Wibrator elektryczny.

l) Statyw laboratoryjny.

m) Palnik gazowy lub płytka elektryczna.

n) Siatka azbestowa.

o) Cylinder pomiarowy 100 cm³.

p) Kolba ssawkowa 200 ÷ 300 cm³.

r) Kolba stożkowa 250 cm³.

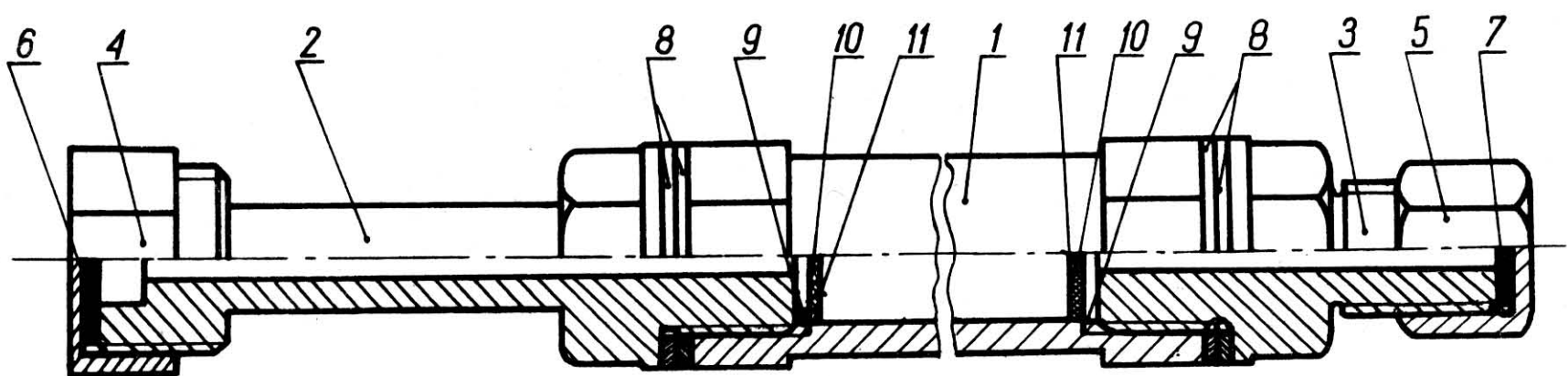
s) Kolby pomiarowe 100 cm³ i 25 cm³.

t) Parownica porcelanowa.

u) Lejek szklany.

w) Tryskawka.

z) Pipeta 5 cm³.



BN-83/0541-12.03

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa i Gazownictwa
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa i Energetyki z dnia 21 października 1983 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1984 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 16/1983 poz. 32)

2.3. Odczynniki i materiały

- a) Żel krzemowy do chromatografii, o uziarnieniu $0,2 \div 0,5$ mm.
- b) Benzyna ekstrakcyjna.
- c) Glikol dwuetylenowy (DEG) cz.d.a.
- d) Roztwory wzorcowe glikolu w wodzie, o stężeniu $2,5 \text{ mg}/25 \text{ cm}^3$ i $1,25 \text{ mg}/25 \text{ cm}^3$.
- e) Sączi jakościowe lub bibuła.
- f) Porapak PS o uziarnieniu $80 \div 100$ mesh ($0,175 \div 0,147$ mm).
- g) Wyprażona wata szklana.

3. POBIERANIE PRÓBEK

3.1. Przygotowanie próbnika. Próbnik jest przeznaczony do pobierania próbek z rurociągów pod wysokim ciśnieniem do 6,4 MPa. Stanowi on tuleję ze stali nierdzewnej, zakończoną z obydwu stron króćcem. Wewnątrz tulei znajduje się warstwa krzemowego żelu o wysokości 110 mm i średnicy 20 mm, na której następuje adsorpcja glikolu.

Adsorbent zabezpiecza się przed wysypywaniem i pyleniem krążkiem z tkaniny położonym na stalowym sitku. Zakończenia tulei są gwintowane. Pozwala to na łatwą wymianę adsorbentu. Króćce mają z jednej strony gwint umożliwiający skręcenie ich z tuleją, z drugiej — gwint manometryczny (M20×1) i gwint do reduktora typu RBT-10.

Przykładowe wykonanie próbnika przedstawiono w załączniku 1.

Każdorazowo po poborze próbki i wykonaniu w niej oznaczania glikolu, próbnik należy odpowiednio przygotować do następnych pomiarów.

Próbnik należy rozkręcić i usunąć z wnętrza zużytą warstwę żelu krzemowego. Próbnik przemyć kolejno benzyną i alkoholem, następnie wysuszyć w suszarce i ochłodzić. Z jednej strony nałożyć uszczelkę, nasmarować lekko gwinty smarem stałym i skręcić tuleję z króćcem. Ustawić próbnik pionowo w statywie otwartą częścią do góry. Na dno próbnika kolejno włożyć pierścień gumowy, płytkę dziurkowaną i krążek tkaniny. Nasypać żelu krzemowego do poziomu rozszerzenia komory i wibrować przez kilkanaście sekund w celu ubicia warstwy żelu.

Dosypać żelu do poziomu około 3 mm poniżej rozszerzenia komory, na żel nałożyć kolejno krążek z tkaniny, płytkę dziurkowaną, pierścień gumowy. Gwint nasmarować, nałożyć uszczelkę i zakręcić króćcem. Na wlot i wylot próbnika założyć nakrętki zabezpieczające. Próbnik oznaczyć numerem identyfikacyjnym.

Przed napełnieniem próbników żel krzemowy suszyć w temperaturze 150°C przynajmniej przez 4 h.

3.2. Sposób pobierania próbek. Do pobierania próbek wykorzystuje się gniazdo manometru na rurociągu. Wykręcić manometr, gniazdo przedmuchać strumieniem gazu. W miejsce manometru wkręcić próbnik, na drugi koniec próbnika założyć reduktor. Wylot reduktora połączyć przewodem elastycznym z gazomierzem i odczytywać stan licznika na gazomierzu. Otworzyć zawór przy gnieździe manometru, przepływ gazu

otwierać powoli śrubą nastawczą na reduktorze i ustalić szybkość przepływu na wartości około $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Po przepuszczeniu 1 m^3 gazu przez próbnik, zamknąć zawór przy gnieździe manometru, odczytać stan licznika i rozmontować zestaw. Na koniec próbnika założyć nakrętki zabezpieczające.

4. WYKONANIE OZNACZANIA

4.1. Przygotowanie próbki do analizy. Zdjąć nakrętki zabezpieczające z próbnika i na ich miejsce nakręcić końcówki (wg załącznika 2) umożliwiające założenie przewodów elastycznych. Końcówki te stanowią wyposażenie dodatkowe, nie są częściami składowymi próbnika.

Próbnik umocować pionowo w statywie. Górną końcówkę próbnika połączyć kawałkiem węża gumowego z lejkiem. Na dolną końcówkę nałożyć gumowy korek i osadzić w szyjce kolby ssawkowej. Kolbę połączyć z pompką wodną poprzez kolbę zabezpieczającą. Uruchomić pompkę wodną, do lejka wlać 100 cm^3 wody destylowanej.

Roztwór z kolby ssawkowej przenieść ilościowo na miękki sącze z bibuły i przesączyć do kolby stożkowej pojemności $200 \div 250 \text{ cm}^3$. Kolbę z roztworem umieścić na siatce azbestowej nad palnikiem gazowym lub płycie elektrycznej. Odparowywać podczas wrzenia do końcowej objętości około 20 cm^3 . Odparowywanie w tych warunkach do objętości poniżej 5 cm^3 prowadzi do znacznych strat glikolu.

Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 25 cm^3 . Po ochłodzeniu kolbę dopełnić wodą do 25 cm^3 . Odparowywanie ma na celu zagęszczenie glikolu oraz usunięcie węglowodorów częściowo rozpuszczonych w roztworze.

4.2. Przygotowanie aparatury

4.2.1. Przygotowanie kolumny. Kolumnę chromatograficzną szklaną lub ze stali nierdzewnej, o długości 0,5 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, napełnić Porapakiem PS, wibrować w celu ubicia warstwy. Dosypywanie materiału i wibrowanie powtarzać aż do całkowitego napełnienia kolumny. Napełnioną kolumnę z obydwu stron zabezpieczyć przed wysypywaniem warstwą wyprażonej waty szklanej. Tak przygotowaną kolumnę poddać aktywacji w temperaturze 250°C , w przepływie gazu nośnego (wolnego od zanieczyszczeń tlenem) do uzyskania stabilnej linii zerowej (przez co najmniej 2 h).

4.2.2. Warunki pracy kolumny

- kolumna wypełniona Porapakiem PS,
- długość kolumny 0,5 m, średnica wewnętrzna 4 mm,
- temperatura kolumny 200°C ,
- gaz nośny — azot lub argon,
- przepływ $30 \text{ cm}^3/\text{min}$,
- objętość dozowanej próbki $1 \mu\text{l}$,
- detektor FID (płomieniowo-jonizacyjny).

Przepływ gazów pomocniczych dla pracy detektora — zgodnie z zaleceniem producenta chromatografu.

4.2.3. Przygotowanie roztworów wzorcowych. Na wadze analitycznej odważyć 0,1 g glikolu dwuetylenowego cz.d.a. Odważyć przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Otrzymane stężenie wynosi 25 mg/25 cm³ roztworu. Jest to roztwór wzorcowy A. 5 cm³ tego roztworu przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ i dopełnić do kreski. Jest to roztwór B o stężeniu 1,25 mg/25 cm³.

4.3. Wykonanie oznaczania. Do aparatu pracującego w warunkach podanych w 4.2.2 wprowadzić mikrostrzykawką do kolumny 1- µl wzorca A przygotowanego wg 4.2.3 i ustalić czułość, przy której uzyskuje się najwyższy pik glikolu. Próbkę wzorca wprowadzić przynajmniej dwukrotnie w celu sprawdzenia powtarzalności.

Powtórzyć kalibrację dla wzorca B. Następnie wprowadzić próbkę badaną w ilości 1 µl.

Oznaczanie wykonywać kilkakrotnie, do uzyskania powtarzalności.

Zmierzyć powierzchnię pików wzorca i badanej próbki, stosując metodę iloczynu wysokości pików i jego szerokości w połowie wysokości lub przyjmując wartości z wydruku integratora albo dane z planimetrowania. Dla podanych warunków analizy czas retencji dwuetylenoglikolu wynosi 2,5 min. Dolna granica ozna-

czania DES wynosi 0,2 mg/m³ (przykładowy chromatogram zamieszczono w Informacjach dodatkowych).

4.4. Obliczanie wyników. Obliczanie zawartości glikolu dwuetylenowego (X) wyrażonej w mg/m³ w badanym gazie przeprowadzić wg wzoru

$$X = \frac{S_x \cdot c}{S_w \cdot V}$$

w którym:

S_x — powierzchnia pików roztworu badanego, mm²,

c — stężenie glikolu w roztworze wzorcowym, mg/25 cm³,

S_w — powierzchnia pików roztworu wzorcowego, mm²,

V — objętość gazu przepuszczonego przez próbnik, m³.

Przy stężeniach glikolu w gazie do 5 mg/m³, do wzoru wprowadzać wartości S_w i c dla wzorca B. Przy stężeniach powyżej 5 mg/m³ glikolu, do wzoru wprowadzać wielkości dla roztworu wzorcowego A.

4.5. Wynik i błąd analizy. Dla stężeń do 1 mg/m³ za wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch pomiarów, nie odbiegających od siebie więcej niż o 20%. Dla stężeń powyżej 1 mg/m³, za wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch pomiarów nie odbiegających od siebie więcej niż o 10%.

K O N I E C

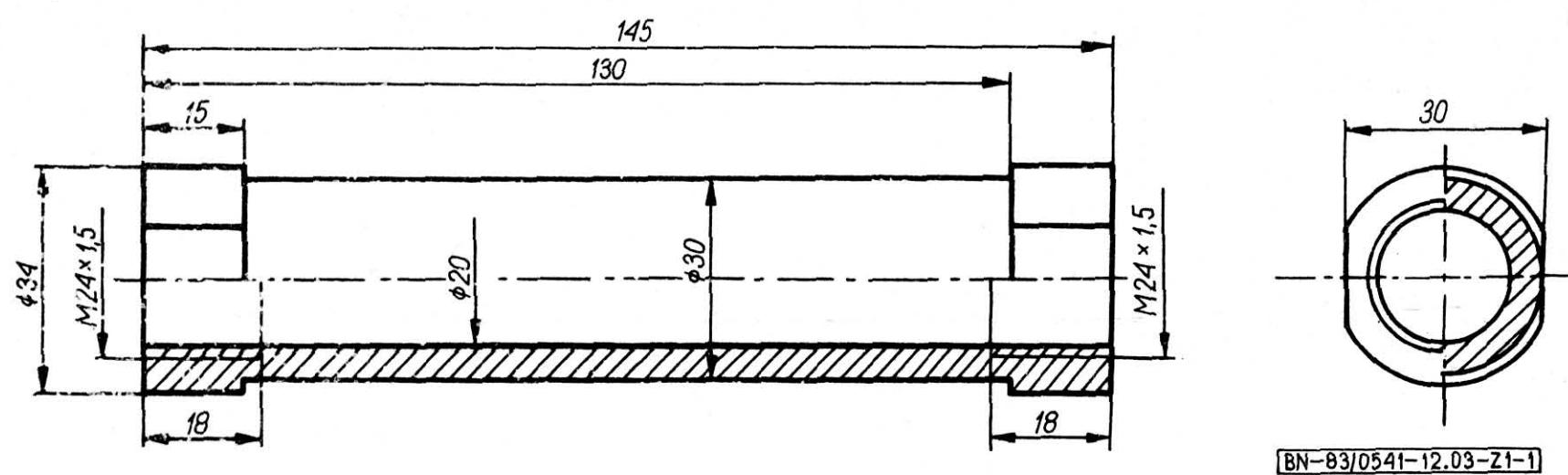
Informacje dodatkowe

ZAŁĄCZNIK 1

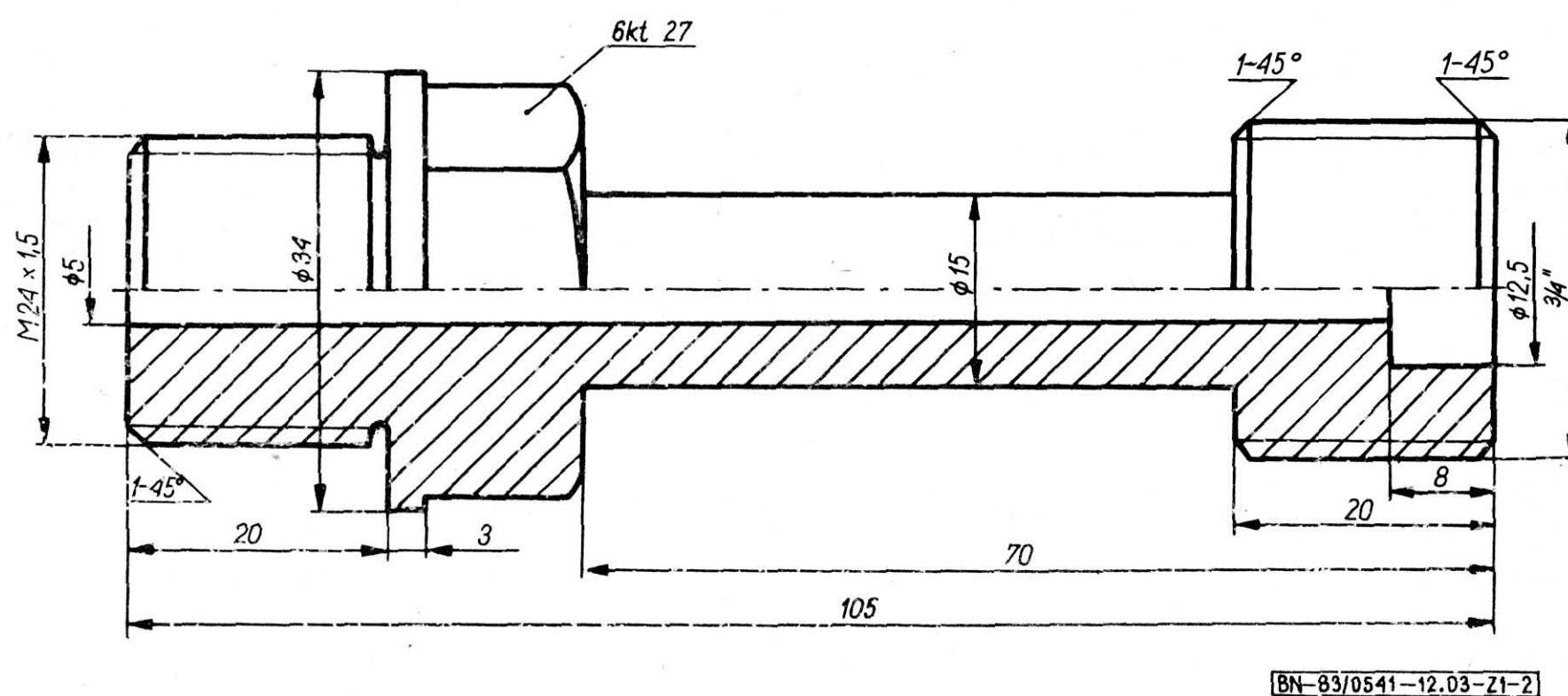
Komplet rysunków części próbnika oraz dane materiałowe

Numer rysunku ¹⁾	Nazwa części	Liczba części	Materiał
1	Tuleja	1	1H18N9T
2	Króciec	1	1H18N9T
3	Króciec	1	1H18N9T
4	Nakrętka zabezpieczająca	1	AK7
5	Nakrętka zabezpieczająca	1	AK7
6	Podkładka	1	guma
7	Podkładka	1	guma
8	Uszczelka	4	klingeryt
9	Pierścień	1	guma
10	Płytki dziurkowane	2	1H
—	Tkanina	2	włókno szklane

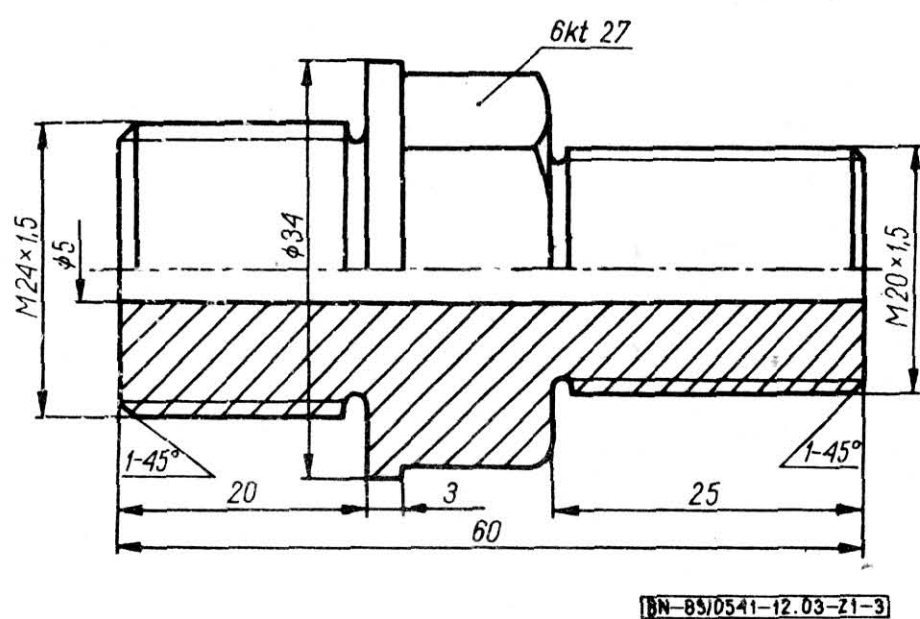
¹⁾ Rys. Z1-2, Z1-3, Z1-4, Z1-5 — odcięcie gwintów należy wykonać wg PN-74/M-82063.



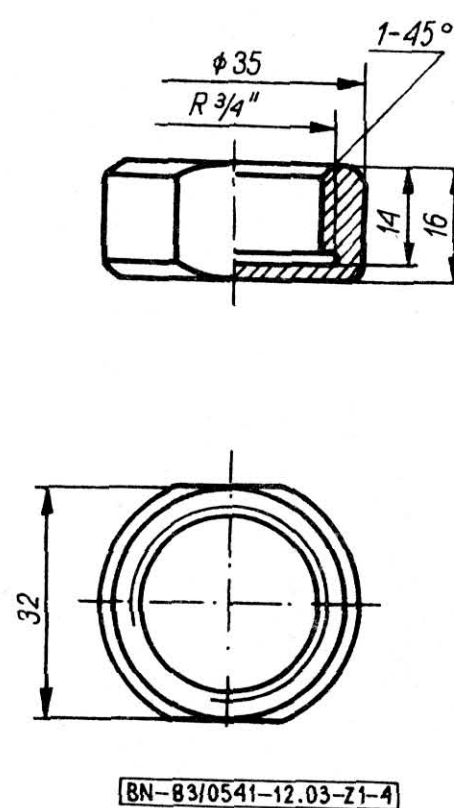
Rys. Z1-1



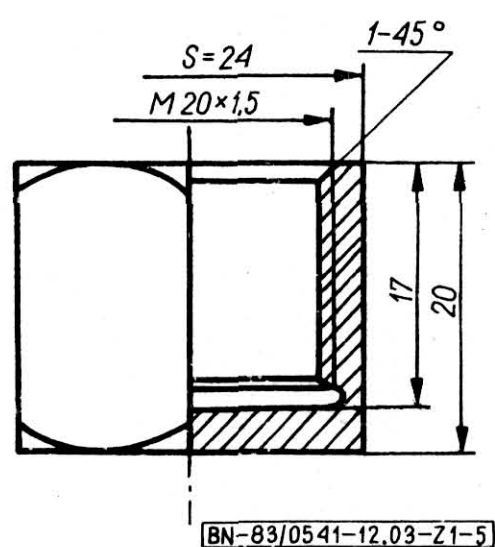
Rys. Z1-2



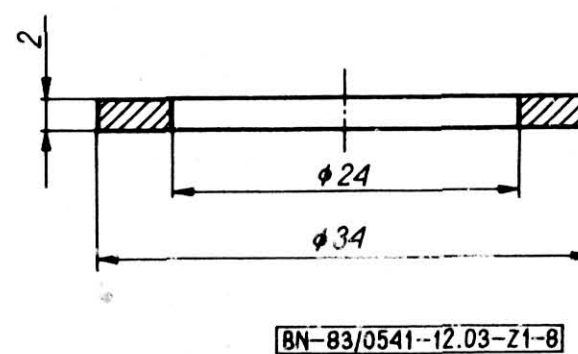
Rys. Z1-3



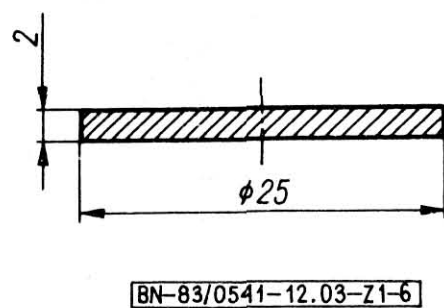
Rys. Z1-4



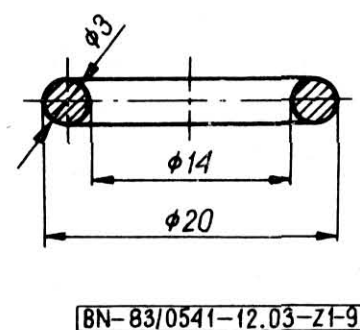
Rys. Z1-5



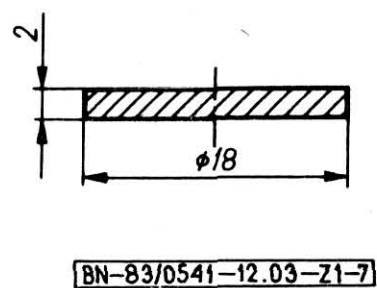
Rys. Z1-8



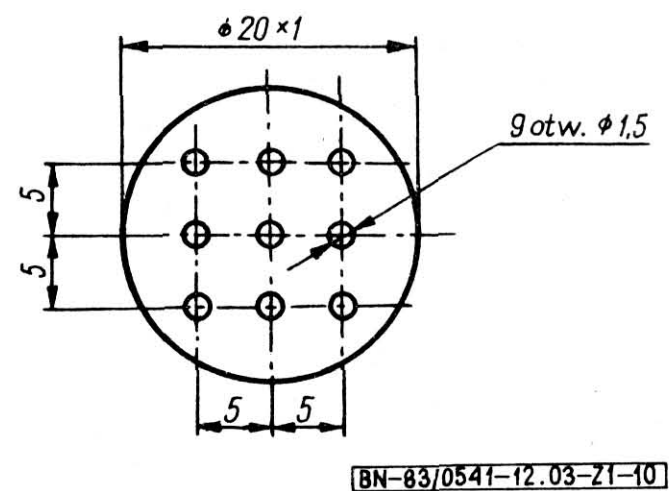
Rys. Z1-6



Rys. Z1-9



Rys. Z1-7

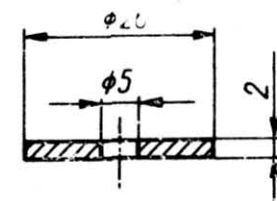


Rys. Z1-10

ZAŁĄCZNIK 2

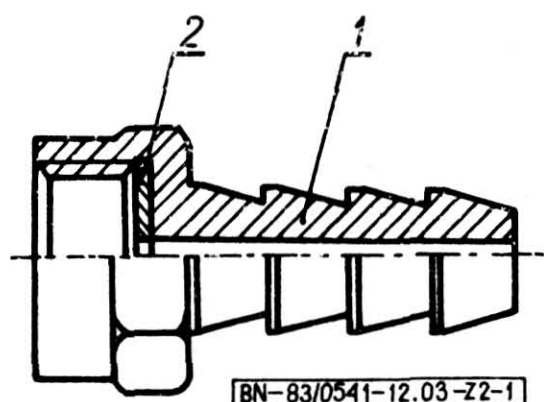
RYSUNKI ELEMENTÓW POMOCNICZYCH DO PRÓBNIKA ORAZ DANE MATERIAŁOWE

Numer części na rys. Z2-1 i Z2-4	Nazwa elementu i jego składników	Numer rysunku	Materiał
1	Łącznik 3/4"	Z2-1	AK7 guma
2	-- końcówka 3/4"	Z2-2	
	-- uszczelka	Z2-3	
1	Łącznik M24 × 1,5	Z2-4	AK7 guma
2	-- końcówka 24 × 1,5	Z2-5	
	-- uszczelka	Z2-6	



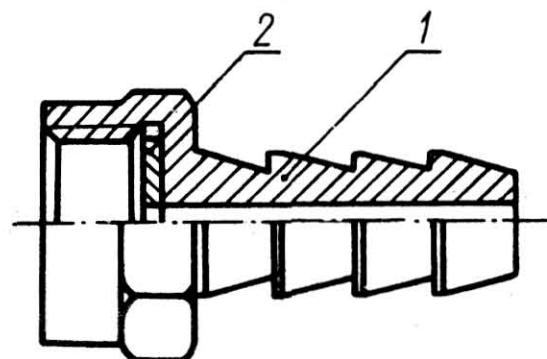
BN-83/0541-12.03-Z2-3

Rys. Z2-3



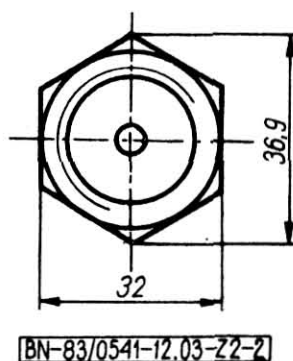
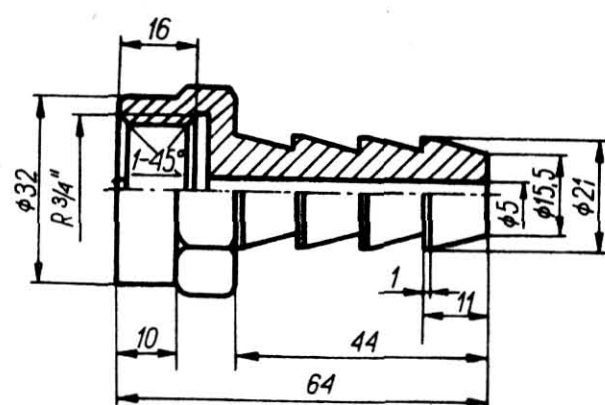
BN-83/0541-12.03-Z2-1

Rys. Z2-1



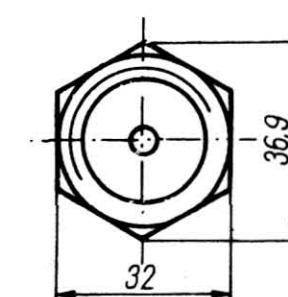
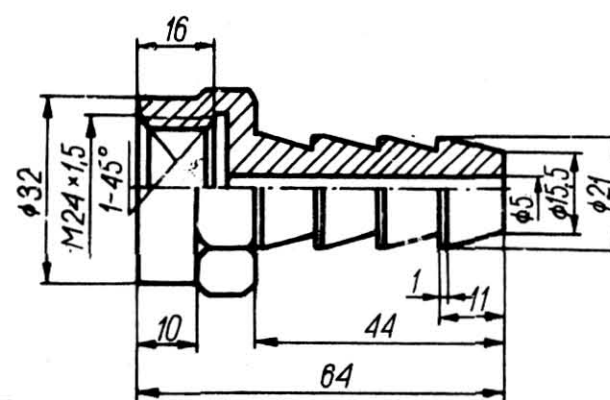
BN-83/0541-12.03-Z2-4

Rys. Z2-4



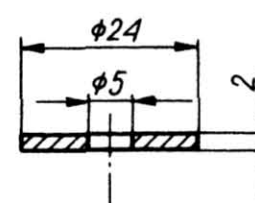
BN-83/0541-12.03-Z2-2

Rys. Z2-2



BN-83/0541-12.03-Z2-5

Rys. Z2-5



BN-83/0541-12.03-Z2-6

Rys. Z2-6

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.

2. Normy związane
PN-74/M-82063 Gwinty metryczne. Wymiary wyjść i podcięć oraz nadmiary długości gwintów i głębokości otworów

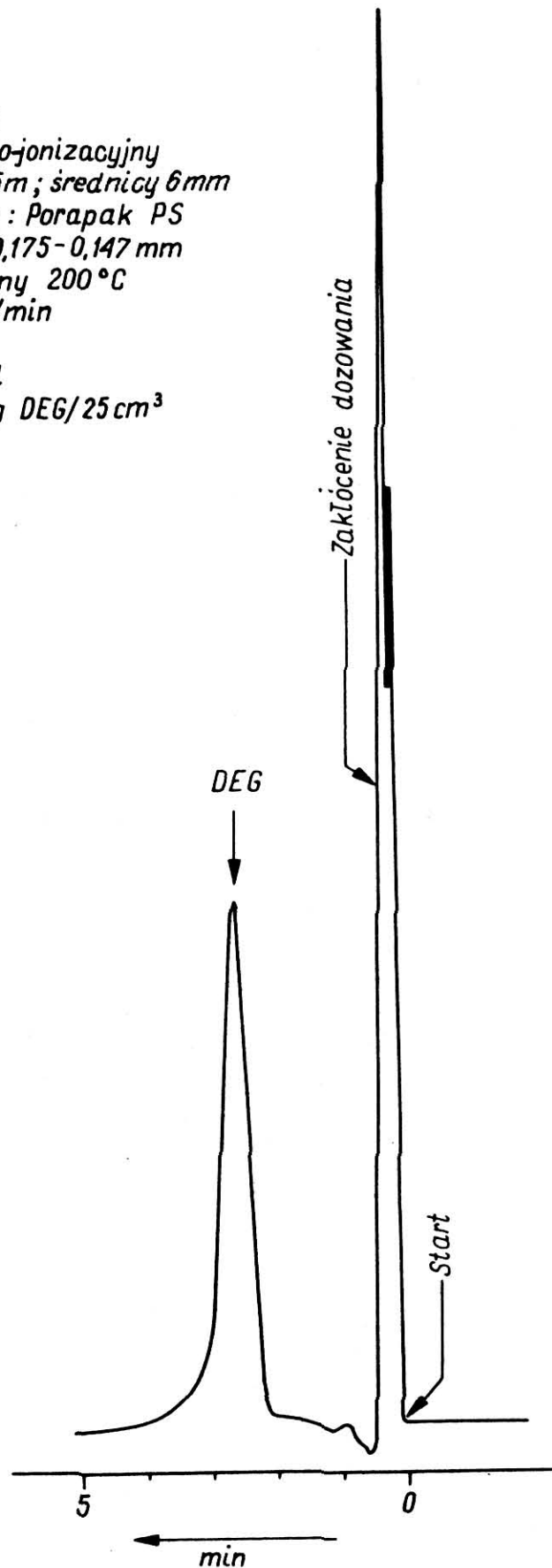
3. Literatura
Turowska A.: Pruszyńska E.: Opracowanie metody oznaczania dwu-

etylenoglikolu w gazie ziemnym. Instytut Gazownictwa 1974.

4. Autorzy projektu normy — mgr Marian Kegel, mgr Magdalena Skwarczyńska — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.

5. Przykład oznaczania zawartości glikolu dwuetylenowego w gazie ziemnym — chromatogram.

Chromatograf Pye-104
Detektor - promieniowo-jonizacyjny
Kolumna długości 0,5m; średnicy 6mm
Wypełnienie kolumny: Porapak PS
o wielkości ziarna 0,175-0,147 mm
Temperatura kolumny 200°C
Przepływ Ar 30 cm³/min
Czułość 1/100
Wielkość próbki 1 μl
Stężenie próbki 5 mg DEG/25 cm³



BN-83/0541-12.03-1